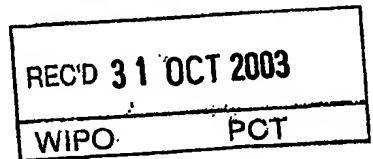




EPO - Munich
83
16. Okt. 2003



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 50 562.4

Anmeldetag: 30. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Wella Aktiengesellschaft, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verwendung von Zein für kosmetische Zwecke

IPC: A 61 K, C 11 D, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Beschreibung

Verwendung von Zein für kosmetische Zwecke

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Zein für die kosmetische Behandlung keratinenthaltender Materialien, vorzugsweise zur Härtung, Glanzverbesserung, Stärkung und Strukturverbesserung (Restrukturierung) oder zur Volumenerhöhung von keratinischen Fasern, insbesondere von geschädigten keratinischen Fasern wie geschädigten menschlichen Haaren.

10 Die Schädigung von keratinischen Fasern durch Umwelteinflüsse (beispielsweise energiereiche Strahlungen), den physiologischen Status (beispielsweise Alter oder Gesundheit der betreffenden Individuen) oder mechanische und chemische Einwirkungen sind bekannt. Die Folgen sind nachteilige mechanische Eigenschaften der betroffenen Materialien. Derartige Schädigungen der inneren Struktur von keratinischen Fasern zeigen sich
15 zum Beispiel durch Verlust an Härte, Glanz, Stärke, Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit oder Bündelzugfestigkeit.

An Keratinfasern, besonders an menschlichen Haaren, machen sich solche Einflüsse
20 insbesondere durch fehlenden Glanz, verminderte Reißkraft und schlechte Kämmbarkeit bemerkbar. Hervorgerufen werden sie durch Alterungsprozesse, die vor allem physiologisch bedingt sind oder durch physikalische (Bewitterung), mechanische (Kämmen, Bürsten) und chemische Einflüsse induziert werden. Bei längeren Haaren machen sich diese Einflüsse insbesondere in den Haarspitzen bemerkbar. Zu den chemischen Einflüssen gehören vor allem das Bleichen, oxidatives Färben und Dauerwellen der Haare,
25 wobei aggressive Oxidations- bzw. Reduktionsmittel zudem bevorzugt in stark alkalischem Milieu angewendet werden und dort ihre volle Wirkung zeigen. Aber auch andere chemische Einflüsse entfalten schädigende Wirkungen auf Keratin enthaltendes Material, beispielsweise mit Chlor oder Salzen angereichertes Wasser.

30 Handelsübliche Spülungen und Kuren enthalten als Aktivsubstanzen hauptsächlich kationische Tenside bzw. Polymere, Wachse und/oder Öle. Je geschädigter das Haar ist, desto mehr anionische Gruppen finden sich an der Oberfläche. Kationische Verbindungen werden auf dieser entgegengesetzt geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen, während Öle und Wachse mit den hydrophoben Gruppen des Keratins wechselwir-
35

ken. Eine Strukturverbesserung im Haarinneren lässt sich mit diesen Pflegeprodukten daher nicht erreichen.

Der Einsatz von bestimmten ungesättigten Verbindungen, insbesondere Ascorbinsäure, in Haarbehandlungsmitteln für diesen Zweck ist aus der eigenen WO00/57839 bekannt. Ascorbinsäure ist jedoch in wässriger Lösung nicht lange beständig, so dass solche Mittel nicht gelagert werden können, sondern erst kurz vor der Anwendung hergestellt werden müssen.

Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Mittel, insbesondere ein kosmetisches Haarbehandlungsmittel, vorzugsweise für die Verwendung zur Verbesserung des Haarzustandes, bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile beseitigt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung von Zein für die kosmetische Behandlung keratinenthaltender Materialien, vorzugsweise zur Härtung, Stärkung, Restrukturierung, Reparatur oder Stabilisierung von keratinischen Fasern oder zur Erhöhung von Glanz, Volumen oder Kämmbarkeit von keratinischen Fasern.

Unter dem Stoff Zein wird erfindungsgemäß natives und hydrolysiertes Zein umfasst, wobei natives Zein bevorzugt wird. Unter nativen Zein wird im Sinne der Erfindung ein nicht-hydrolysiertes Protein verstanden, wie es beispielsweise nach an sich bekannten Extraktions-Methoden aus Mais (*Zea mays*) gewonnen oder kommerziell erhalten werden kann, zum Beispiel von Sigma oder Fluka.

Überraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass durch die Verwendung von Zein, vorzugsweise nativen Zein, die Struktur von keratinischen Fasern (Haaren) derartig verändert wird, dass eine Härtung und Stärkung sowie die Erhöhung der Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit oder Bündelzugfestigkeit, insbesondere der strapazierten der geschädigten keratinischen Fasern erfolgt. Neben der noch nachfolgend beschriebenen Pflegewirkung, die aus der Beeinflussung der Haaroberfläche (Cuticula) resultiert, zeigte sich somit insbesondere eine Repair-Wirkung. Diese geht auf Veränderungen im Inneren des Haares (Cortex) zurück. Es wurden die Zugkräfte gemessen, die oxidativ (durch Bleichen) vorgeschädigte Haare zum Zerreißen bringen. Überraschend wurde gefunden, dass diejenigen Haare, die nach der oxidativen Schädigung mit einem Zein enthaltenden Mittel behandelt

worden waren, eine signifikante Erhöhung der zum Reißen notwendigen Kräfte aufwiesen.

Dies ist überraschend, da aufgrund der Struktur des Zeins weder das Eindringen ins Haarinnere, noch überhaupt eine Beeinflussung der Proteinstrukturen vorhersehbar war. Zudem ist bekannt, dass ungeschädigte nasse Haare deutlich geringere Reißkräfte haben (600 – 900) mN als trockene (1000 – 1500) mN. Somit sollte man erwarten, dass ein Sphäroprotein wie Zein die Reißkräfte eher senkt, statt diese, wie gefunden, zu erhöhen.

Damit verbunden wird nicht nur eine Restrukturierung (Repair) von geschädigten keratinischen Fasern ermöglicht, sondern auch ein protektiver Effekt, der einer Schädigung dieser Materialien vor oder während einer Exposition mit entsprechenden Noxen entgegenwirkt und sie zu verhindern oder zu vermindern vermag.

Neben diesen von durch exogene Noxen hervorgerufenen nachteiligen Veränderungen kann die erfindungsgemäße Verwendung auch bei durch physiologische Prozesse bedingte Zustände oder Änderungen der Struktur von keratinischen Fasern vorteilhafte Wirkungen entfalten; beispielsweise bei altersbedingtem brüchigem Haar oder bei feinem Haar, welches angeboren oder altersabhängig erworben sein kann (Babyhaar, Altershaar).

Damit verbunden konnte ferner festgestellt werden, dass bei keratinischen Fasern, insbesondere bei Haaren, durch die erfindungsgemäße Verwendung eine Volumenerhöhung erreicht werden kann, was sich vorteilhaft bei der Herstellung von Frisuren (Erhöhung der Haarfülle) auswirken kann. Es wird vermutet, dass die Wirkung der Volumenerhöhung in kausalem Zusammenhang mit der haarhärtenden, haarstärkenden bzw. haarrestrukturierenden Wirkung der erfindungsgemäß verwendeten Mittel steht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung gemäß Anspruch 1.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den Ansprüchen wiedergegeben.

Der besonders bevorzugt zu verwendende Stoff, das native Zein, ist zu ca. 40% Bestandteil des Mais Kornproteins und zu ca. 60% – 70% im Maiskleber enthalten.

Die Verwendung erfolgt, indem die keratinischen Fasern mit einem das Zein enthaltenden Mittel in Kontakt gebracht werden und dieses nach Applikation vorzugsweise dort verbleibt oder nach einer geeigneten Einwirkungszeit mit einem wässrigen Mittel ab- oder ausgespült wird.

5

Bevorzugt ist es, wenn das Zein in einer Menge von 0,001 bis 20,0 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,01 bis 10,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,05 bis 3,0 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, in dem Mittel enthalten ist.

- 10 Das für die erfindungsgemäße Verwendung beschriebene Mittel kann in allen geeigneten Formulierungen vorliegen, die in der kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie bekannt sind. Insbesondere kann das Mittel als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Mittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann. Im Falle eines Einkomponentenpräparates enthält das Mittel das Zein zusammen mit geeigneten Hilfs- und Trägerstoffen (beispielsweise Verdickern, Säuren, Duftstoffen, Lösungsmitteln, Salzen, Netzmitteln und/oder UV-Absorbern).
- 15

- Liegt das Mittel in Form eines Mehrkomponentenpräparates vor, kann dieses aus mindestens zwei verschiedenen, bis zur Anwendung voneinander räumlich getrennten Komponenten bestehen. Eine erste Komponente kann entweder das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Zein (Wirkstoff) für sich allein enthalten oder der Wirkstoff kann zusammen mit einem Hilfsstoff (zum Beispiel ein Verdickungsmittel), vorteilhafterweise in fester trockener Form (zum Beispiel als Pulver in verpresster oder nicht-verpresster Form, als Granulat oder Tablette), vermischt in dieser ersten Komponente vorliegen. Eine zweite oder weitere Komponente enthält nur Hilfs- und Trägerstoffe.
- 20
- 25

- Es ist aber auch möglich, dass in einem Mehrkomponentenpräparat verschiedene Komponenten verschiedene Wirkstoffe gemäß der vorliegenden Erfindungen einzeln oder als Gemisch enthalten, entweder für sich allein oder zusammen mit verschiedenen Hilfsstoffen vermischt und dass die weiteren Komponenten nur Hilfs- und Trägerstoffe enthalten.
- 30

- Erfindungsgemäß umfasst wird die Verwendung einer Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Einkomponentenpräparat oder als Mehrkomponentenpräparat vorliegt. Liegt das verwendete Mittel als Mehrkomponentenpräparat vor, so um-
- 35

fasst es eine erste Komponente, die das Zein mit oder ohne Hilfs- und Zusatzstoffe enthält und eine zweite Komponente, welche die übrigen Bestandteile enthält. Das verwendete Mittel kann ferner als Mehrkomponentenpräparat mit mindestens drei verschiedene Komponenten vorliegen, wobei mindestens eine der Komponenten Zein enthält und die
5 übrigen Komponenten die restlichen Bestandteile enthalten.

Es ist selbstverständlich, dass zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Mittels die räumlich getrennt vorliegenden einzelnen Komponenten einer Mehrkomponentenpräparation kurz vor deren erfindungsgemäßen Verwendung vermischt werden müssen.

10

Das erfindungsgemäß verwendete Mittel kann zusätzlich Träger- und Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol; weiterhin Lösungsvermittler, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate; Salze wie z. B. NaCl; Puffersubstanzen wie Ammoniumhydrogencarbonat; Thiole, Ketocarbonsäuren (Oxocarbonsäuren), insbesondere
15 α -Ketocarbonsäuren, bzw. deren physiologisch verträgliche Salze, UV-Absorber, Parfüme, Farbstoffe, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain; Treibmittel wie z. B. Propan, Butan, Dimethylether, N₂O und Kohlendioxid, enthalten. Die vorstehend erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel Wasser in einer Menge von 0,1 bis 95 Gew.%, die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von insgesamt 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, die Alkohole in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 90 Gewichtsprozent, die Trübungsmittel, Parfümöle, Konservierungsstoffe und Farbstoffe in einer Menge von jeweils 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, die Puffersubstanzen in
20 einer Menge von insgesamt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, Lösungsvermittler, Stabilisatoren, sowie haarkonditionierende und haarpflegende Bestandteile in einer Menge von jeweils 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, während die Verdickungsmittel und Lösungsvermittler in einer Menge von insgesamt 0,5 bis 20 Gewichtsprozent in diesem Mittel enthalten sein
25 können.

30

Der pH-Wert des Mittels beträgt bevorzugt 2,0 bis 10,0, insbesondere 3,0 bis 9,0. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Säuren, beispielsweise α -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Ammoniak, Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxiden, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Bei der Behandlung keratinischer Fasern kann das Mittel dort (beispielsweise im Haar) verbleiben oder nach der Anwendung ausgespült werden. Im letzteren Fall beträgt die Einwirkungszeit des Mittels, je nach Temperatur (etwa 20 bis 60 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 50 Grad Celsius), 1 bis 60 Minuten, insbesondere 5 bis 20 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr die Repairwirkung (Härtung, Restrukturierung und gegebenenfalls die damit verbundene Volumenerhöhung) beschleunigt werden kann; daher ist die Anwendung von Wärme bevorzugt. Nach Beendigung der Einwirkungszeit kann das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen werden.

Bei den für die erfindungsgemäße Verwendung geeigneten Konfektionierungen des Mittels handelt es sich vorzugsweise um Shampoos, Spülungen, Kuren, Schäume, Festiger, Haarwässer, Haargele, Haarsprays, Aerosole, Haarfarben, Haartönungen, Dauerwellmittel, Haarverformungsmittel, Fixierungen, Haarglättungsmittel, Konditionierungsmittel oder Brillantinen.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Zein, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, in einem oxidativen oder nicht-oxidativen Haarfärbemittel.

Das Haarfärbemittel enthält dann (A) Zein und (B) eine oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorstufen und/oder eine oder mehrere direktziehende natürliche oder synthetische Farbstoffe. Als Oxidationsfarbstoffvorstufen, bei denen die Färbung unter Einwirkung von Oxidationsmitteln, wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid, oder in Gegenwart von Luftsauerstoff erzeugt wird, können beispielsweise die folgenden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen und mit sich selbst kuppelnden Verbindungen genannt werden:

(i) Entwicklersubstanzen:

1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluyldiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 4-(2,5-Diaminophenyl)-2-((diethylamino)methyl)thiophen, 2-Chlor-3-(2,5-diaminophenyl)thiophen, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 2,5-Diamino-4'-(1-methylethyl)-1,1'-biphenyl, 2,3',5-Triamino-1,1'-biphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-((phenylamino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-((ethyl-(2-hydroxyethyl)-amino)methyl)benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 4-(((4-Aminophenyl)-methyl)amino)anilin, 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenol, 1,4-Diamino-N-(4-pyrrolidin-1-yl-benzyl)-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-furan-2-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-thiophen-3-ylmethyl-benzol, 1,4-Diamino-N-benzyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 2,5-Diamino-4'-hydroxy-1,1'-biphenyl, 2,5-Diamino-2'-trifluormethyl-1,1'-biphenyl, 2,4',5-Triamino-1,1'-biphenyl, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidon, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-pentyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methoxyphenyl)methyl]-1H-

pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol, 1,2,4-Trihydroxy-benzol, 2,4-Diaminophenol, 1,4-Dihydroxybenzol, 2-(((4-Aminophenyl)amino)-methyl)-1,4-diaminobenzol, alleine oder im Gemisch miteinander.

5 (ii) Kupplersubstanzen:

N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol,
 10 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-
 15 Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-
 20 Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol,
 25 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-
 30 phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-

Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol, 2,3-Indolindion, alleine oder im Gemisch miteinander.

5

(iii) Mit sich selbst kuppelnde Verbindungen:

2-Amino-5-methylphenol, 2-Amino-6-methylphenol, 2-Amino-5-ethoxyphenol oder 2-Propyl-amino-5-aminopyridin.

- 10 Die Gesamtmenge der im Haarfärbemittel enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorstufen beträgt etwa 0,01 bis 12 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

Zur Erzielung bestimmter Farbnuancen können ferner auch übliche natürliche oder synthetische (nicht-oxidative) direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe, Henna oder Indigo in dem Haarfärbemittel enthalten sein.

- 20 Ebenfalls sind Haarfärbemittel möglich, welche als Farbstoffe ausschliesslich die vorstehend genannten direktziehenden Farbstoffe enthalten (sogenannte Tönungsmittel). Die Gesamtmenge der direktziehenden Farbstoffe beträgt in diesen Haarfärbemitteln etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 bis 6 Gewichtsprozent.

25 Darüberhinaus können in dem Haarfärbemittel Antioxidantien wie zum Beispiel Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Ethylendiaminotetraacetat oder Nitriloessigsäure, in einer Menge von bis zu etwa 0,5 Gewichtsprozent enthalten sein. Parfümöle können in der Farbträgermasse in einer Menge von bis zu etwa 1 Gewichtsprozent enthalten sein.

- 30 Selbstverständlich kann das Haarfärbemittel gegebenenfalls weitere, für Haarfärbemittel übliche Zusätze, wie zum Beispiel Konservierungsstoffe und Parfümöle; Antioxidantien, beispielsweise Natriumsulfit, Thioglykolsäure oder Ascorbinsäure; Komplexbildner; Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol und Isopropanol, oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propylenglykol; Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtion-
- 35

genen oberflächenaktiven Substanzen; Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate; weiterhin Weichmacher; Vaseline; Silikonöle, Paraffinöl und Fettsäuren sowie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Vitamine, Pantothenensäure und Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen

5 Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Besonders vorteilhaft ist hierbei der Zusatz von nicht-ionischen und/oder anionischen

10 Tensiden oder Emulgatoren, wie zum Beispiel Fettalkoholsulfaten, insbesondere Laurylsulfat und Natriumcocoylsulfat, oxethylierten Fettalkoholsulfaten, insbesondere Natriumlaurylethersulfaten mit 2 bis 4 Ethylenoxideinheiten im Molekül, oxethylierten Fettsäureestern, oxethylierten Nonylphenolen, oxethylierten Fettalkoholen, Alkylbenzolsulfonaten oder Fettsäurealkanolamiden, in einer Gesamtmenge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent,

15 vorzugsweise 0,2 bis 15 Gewichtsprozent.

Der pH-Wert des Haarfärbemittels liegt bei nicht-oxidativen Haarfärbemitteln auf der Basis von direktziehenden Farbstoffen im Bereich von etwa 5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, während bei oxidativen Haarfärbemitteln auf der Basis von Oxidationsfarbstoffvorstufen

20 der pH-Wert in einem Bereich von etwa 6 bis 12, vorzugsweise 9 bis 11, liegt, wobei der pH-Wert des gebrauchsfertigen Oxidationshaarfärbemittels (das heißt der Mischung des erfindungsgemäßen Haarfärbemittels mit dem Oxidationsmittel) etwa 5,5 bis 10, vorzugsweise 6 bis 9, beträgt. Je nach Zusammensetzung und gewünschtem pH-Wert des Haarfärbemittels erfolgt die Einstellung des pH-Wertes vorzugsweise mit Ammoniak oder

25 organischen Aminen, wie zum Beispiel Glucaminen, Aminomethyl-propanol, Monoethanolamin oder Triethanolamin, anorganischen Basen, beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat oder Calciumhydroxid, beziehungsweise organischen oder anorganischen Säuren, wie zum Beispiel Milchsäure, Zitronensäure, Essigsäure oder Phosphorsäure.

Das Haarfärbemittel wird vorzugsweise in Form einer wässrigen oder wässrig-alkoholischen Zubereitung, beispielsweise als verdickte Lösung, als Emulsion, als Creme oder als Gel, konfektioniert. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie zum

35 Beispiel Ethanol und Isopropanol enthalten sein.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung vermischt man das vorstehend beschriebene Haarfärbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Färbung ausreichende Menge, in der Regel etwa 60 bis 200 Gramm, der gebrauchsfertigen Zubereitung auf das Haar auf.

Sofern das Haarfärbemittel keine Oxidationsfarbstoffvorstufen enthält beziehungsweise Oxidationsfarbstoffvorstufen enthält, welche mit Luftsauerstoff leicht oxidierbar sind, kann es ohne vorheriges Vermischen mit einem Oxidationsmittel direkt auf die Haare aufgetragen werden.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Färbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise 1,5- bis 6prozentigen wässrigen Lösung in Betracht. Das Mischungsverhältnis von Haarfärbemittel zu Oxidationsmittel ist abhängig von der Konzentration des Oxidationsmittels und beträgt in der Regel etwa 5:1 bis 1:2, vorzugsweise 1:1, wobei der Gehalt an Oxidationsmittel in der gebrauchsfertigen Zubereitung vorzugsweise etwa 0,5 bis 8 Gewichtsprozent, insbesondere 1 bis 4 Gewichtsprozent, beträgt.

Man lässt das gebrauchsfertige Haarfärbemittel bei 15 bis 50 °C etwa 10 bis 45 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten lang, auf die Haare einwirken, spült sodann die Haare mit Wasser aus und trocknet sie. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das Zein kann auch in einem Vorbehandlungsmittel vor chemischen und/oder physikalischen Behandlungen von keratinischen Fasern, insbesondere einer Haarfärbung, einer Haartönung, einer Haarbleichung oder vor einer Haardauerverformung, verwendet werden, um einer Haarschädigung durch diese oxidativen Behandlungen vorzubeugen.

Eine vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Zein, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.%, in einem Vorbehandlungsmittel, vorzugsweise in einem

Dauerwellvorbehandlungsmittel. Das Dauerwellvorbehandlungsmittel wird vor der Anwendung der Dauerwellmittel (Reduktionsmittel und oxidative Fixierung) mit den Haaren, besonders den Haarspitzen, in Kontakt gebracht. Das Zein versiegelt bevorzugt die besonders geschädigten Stellen des Haares – insbesondere die Haarspitzen – und schützt sie so vor der Einwirkung des danach anzuwendenden reduzierenden Dauerwellmittels.

In einer weiteren Ausführungsform wird das Zein in einem Haardauerverformungsmittel (Dauerwellmittel oder Haarentkräuselungsmittel) oder in einem Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren (z. zum Bleichen, Hellerfärben oder Fixieren von Haaren) verwendet.

Das Haardauerverformungsmittel enthält dann (A) Zein und (B) mindestens einem haarkeratinreduzierenden Stoff.

Die im Haarverformungsmittel verwendbaren Verformungswirkstoffe sind solche auf der Basis üblicher haarkeratinreduzierender Stoffe, wie zum Beispiel Salze der schwefeligen Säure oder bestimmte Mercaptoverbindungen, insbesondere Salze oder Ester von Mercaptocarbonsäuren. Das Haardauerverformungsmittel enthält die keratinreduzierenden Verbindungen in den für die Haarverformung üblichen Mengen, beispielsweise die Ammoniumsalze der Thioglykolsäure oder Thiomilchsäure oder aber Cystein, in einer Konzentration von 6 bis 12 Gewichtsprozent. Der pH-Wert der alkalischen Verformungsmittel liegt im allgemeinen bei 7 bis 10, wobei die Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak, Monoethanolamin, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat erfolgt. Ist die Verformungskomponente sauer (zum Beispiel auf pH = 6,5 bis 6,9) eingestellt, werden Ester von Mercaptocarbonsäuren, wie beispielsweise Monothioglykolsäureglykolester oder -glycerinester, vorzugsweise aber Mercaptoacetamide oder 2-Mercaptopropionsäureamide, in einer Konzentration von 2 bis 14 Gewichtsprozent; oder aber die Salze der schwefeligen Säure, zum Beispiel Natrium-, Ammonium- oder Monoethanolammoniumsulfid, in einer Konzentration von 3 bis 8 Gewichtsprozent (berechnet als SO_2), verwendet. Bevorzugt ist die verwendete haarkeratinreduzierende Verbindung das Salz oder das Derivat einer Mercaptocarbonsäure. Besonders bevorzugt ist die keratinreduzierende Verbindung ausgewählt aus Thioglykolsäure, Cystein und Thiomilchsäure oder deren Salzen.

Zur Wirkungssteigerung können dem Haardauerverformungsmittel Quell- und Penetrati-

onsstoffe, wie beispielsweise Harnstoff, mehrwertige Alkohole, Ether, Melamin, Alkali- oder Ammoniumthiocyanat, Isopropanol, Imidazolidin-2-on, 2-Pyrrolidon und 1-Methyl-2-pyrrolidon, in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 30 Gewichtsprozent, zugesetzt werden.

5

Nach einer für die dauerhafte Verformung des Haares ausreichenden Einwirkungszeit, welche je nach Haarbeschaffenheit, dem pH-Wert und der Verformungswirksamkeit des Verformungsmittels sowie in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur 3 bis 30 Minuten, bevorzugt 2 bis 20 Minuten, beträgt, wird das Haar, vorzugsweise ohne dass das

10 Verformungsmittel zuvor mit Wasser ausgespült wird, oxidativ fixiert.

Das Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren ist gekennzeichnet durch den Gehalt an (A) Zein und (B) mindestens einem Oxidationsmittel.

15 Es wird, je nach Haarfülle, in einer Menge von etwa 50 bis 200 g verwendet. Für die Fixierung kann jedes beliebige, bisher in Fixiermitteln verwendete Oxidationsmittel verwendet werden. Beispiele für solche Oxidationsmittel sind Kaliumbromat, Natriumbromat, Natriumperborat, Dehydroascorbinsäure, Hydrogenperoxid und Harnstoffperoxid. Die Konzentration der Oxidationsmittel ist in Abhängigkeit von Anwendungszeit (in der Regel

20 1 bis 40 Minuten, bevorzugt 5 bis 20 Minuten) und Anwendungstemperatur (25 bis 50 Grad Celsius) unterschiedlich. Normalerweise werden in den wässrigen Fixiermitteln die Oxidationsmittel in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 12,0 Gewichtsprozent verwendet. Das Fixiermittel kann selbstverständlich weitere Stoffe, wie zum Beispiel schwache Säuren oder Peroxidstabilisatoren, enthalten.

25

Sowohl das Haardauerverformungsmittel als auch das Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren (z. B. das Fixiermittel) können in Form einer wässrigen Lösung oder einer Emulsion sowie in verdickter Form auf wässriger Basis, insbesondere als Creme, Gel oder Paste, vorliegen.

30

Besonders bevorzugt liegt die Fixierung in viskoser Form mit einer Konsistenz vor, welche es ermöglicht, das Haar der Kundin im Sitzen und nicht wie gewöhnlich im Waschbecken zu fixieren. Bevorzugt ist das Fixiermittel eine oxidationsmittelhaltige viskose Zubereitung mit einer Viskosität von 100 bis 10.000 mPa • s bei 25 Grad Celsius, wobei eine

35 Viskosität von 300 bis 1000 mPa • s bei 25 Grad Celsius besonders bevorzugt ist. Die

Viskositätsangaben beziehen sich auf die Messung mit einem Haake Rotations-Viskosimeter Typ VT 501 bei einer Schergeschwindigkeit von 64,5 pro Sekunde.

5 Ebenfalls ist es möglich, diese Mittel unter Druck in Aerosoldosen abzufüllen und daraus als Aerosolschaum zu entnehmen.

Selbstverständlich können sowohl das Haardauerverformungsmittel als auch das Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren alle für derartige Mittel üblichen und bekannten Zusatzstoffe, zum Beispiel Verdickungsmittel, wie beispielsweise Kaolin, Bentonit, Fettsäuren, höhere Fettalkohole, Stärke, Polyacrylsäure, Cellulosederivate, Alginate, Vaseline oder Paraffinöl, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen, beispielsweise Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfate, quartäre Ammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Alkylphenole, Fettsäurealkanolamide oder oxethylierte Fettsäureester, ferner Trübungsmittel, wie zum Beispiel Polyethylenglykolester, oder Alkohole, wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Glycerin, Lösungsvermittler, Stabilisatoren, Puffersubstanzen, Parfüm-öle, Haarkonditionierungsmittel sowie haarpflegende Bestandteile, wie zum Beispiel Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure, Creatin oder Betain, enthalten. Ferner können diesen Mitteln optische Aufheller in Form von Cumarin-, Stilben-, Naphthalimid-, Benzoxazol- oder Styrylderivaten zugesetzt werden. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, während die Verdickungsmittel in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen jeweils auf die gebrauchsfertigen Mittel, enthalten sein können.

Anschließend werden die Wickler entfernt, das Fixiermittel mit Wasser aus dem Haar ausgespült und das Haar in üblicher Weise weiterbehandelt. Vorteilhaft wird das Haar im Anschluss an die Dauerverformung zur Wasserwelle gelegt.

Eine weitere besondere Ausführungsform der Erfindung ist ein Haarstylingmittel zur gleichzeitigen Strukturverbesserung und Festigung von Haaren. Dieses Mittel ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an (A) Zein und (B) mindestens einem zusätzlichen, haarfestigenden und/oder haarpflegenden Polymer.

Das Zein ist in dem Haarstylingmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.% enthalten. Das zusätzliche haarfestigende oder haarpflegende Polymer ist vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew.% enthalten. Dieses Polymer kann
5 nichtionisch, anionisch, kationisch, zwitterionisch oder amphoter sein. Es kann ein synthetisches oder ein natürliches Polymer sein. Unter natürlichen Polymeren werden auch chemisch modifizierte Polymere natürlichen Ursprungs verstanden. Bevorzugt sind insbesondere solche Polymere, die eine ausreichende Löslichkeit in Alkohol oder Wasser/Alkohol-Gemischen besitzen, um in dem erfindungsgemäßen Mittel in vollständig
10 gelöster Form vorzuliegen. Es könne n aber auch in Wasser oder in Wasser/Alkohol-Gemischen dispergierbare Polymere eingesetzt werden. Unter filmbildenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,01 bis 5%iger wässriger, alkoholischer oder wässrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden.

15 Geeignete synthetische, nichtionische filmbildende, haarfestigende Polymere sind Homo- oder Copolymere, die aus mindestens einem der folgenden Monomere aufgebaut sind: Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Vinylalkohol, Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkyl-
20 lacrylat, Alkylmethacrylat, Propylenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind. Geeignet sind z.B. Homopolymere des Vinylcaprolactams, des Vinylpyrrolidons oder des N-Vinylformamids. Weitere geeignete synthetische filmbildende, nicht-ionische, haarfestigende Polymere sind z.B. Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und
25 Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyethylenglykol/Polypropylenglykol Copolymere. Besonders bevorzugt sind Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymere.

30 Geeignete anionische filmbildende Polymere können natürliche oder synthetische Homo- oder Copolymere mit Säuregruppen enthaltenden Monomereinheiten sein, welche gegebenenfalls mit Comonomeren, die keine Säuregruppen enthalten, copolymerisiert sind. Die Säuregruppen sind vorzugsweise ausgewählt aus $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{OPO}_2\text{H}$ und $-\text{OPO}_3\text{H}_2$, von denen die Carbonsäuregruppen bevorzugt sind. Die Säuregruppen können unneutralisiert, teilweise oder vollständig neutralisiert vorliegen. Sie liegen vor-
35 zugsweise zu 50 bis 100% in anionischer bzw. neutralisierter Form vor. Als Neutralisati-

onsmittel können für kosmetische Zwecke geeignete organische oder anorganische Basen verwendet werden. Beispiele für Basen sind Aminoalkohole wie z.B. Aminomethylpropanol (AMP), Triethanolamin, Monoethanolamin oder Tetrahydroxypropylethylen-
 5 diamin und Ammoniak, NaOH und andere. Geeignete Monomere sind ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Verbindungen, welche mindestens eine Säuregruppe tragen, insbesondere Carboxyvinylmonomere. Geeignete Säuregruppen enthaltende Monomere sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid oder deren Monoester, Aldehydocarbonsäuren oder Ketocarbonsäuren.

10 Nicht mit Säuregruppen substituierte Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylpyrrolidon, Vinylester, Vinylalkohol, Propylen-
 glykol oder Ethylenglykol, aminsustituierte Vinylmonomere wie z.B. Dialkylaminoalkyl-
 15 acrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylat, Monoalkylaminoalkylacrylat und Monoalkylaminoalkylmethacrylat, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

Geeignete Polymere mit Säuregruppen sind insbesondere Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Monomeren ausgewählt aus Acrylsäure- oder Methacrylsäure-
 20 estern, Acrylamiden, Methacrylamiden und Vinylpyrrolidon, Homopolymere der Crotonsäure sowie Copolymere der Crotonsäure mit Monomeren ausgewählt aus Vinylestern, Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern, Acrylamiden und Methacrylamiden. Ein geeignetes natürliches Polymer ist beispielsweise Schellack.

25 Bevorzugte Polymere mit Säuregruppen sind vernetzte oder unvernetzte Vinylacetat/Crotonsäure Copolymere. Ebenso bevorzugt sind partialveresterte Copolymere zwischen Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid. Weitere geeignete anionische Polymere sind zum Beispiel Terpolymere aus Acrylsäure, Alkylacrylat und N-Alkylacrylamid, insbesondere Acrylsäure/Ethylacrylat/N-t-Butylacrylamid Terpolymere oder Terpolymere aus Vinyl-
 30 acetat, Crotonat und Vinylalkanoat, insbesondere Vinylacetat/Crotonat/Vinylneodecanoat Copolymere.

Geeignete filmbildende amphotere Polymere, sind Polymere, welche neben sauren oder anionischen Gruppen als weitere funktionelle Gruppen basische oder kationische Gruppen,
 35 pen, insbesondere primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amingruppen enthalten.

Beispiele hierfür sind Copolymeren, gebildet aus Alkylacrylamid (insbesondere Octylacrylamid), Alkylaminoalkylmethacrylat (insbesondere t-Butylaminoethylmethacrylat) und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester, wie sie zum Beispiel unter dem Handelsnamen Amphomer® oder Amphomer® LV-71 der Firma NATIONAL STARCH, USA erhältlich sind. Weitere Beispiele für als Komponente (B) geeignete Copolymeren mit Säuregruppen sind Copolymeren von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-47), wie sie beispielsweise von der Firma Calgon unter der Handelsbezeichnung Merquat® 2001 vertrieben werden, Copolymeren aus Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und Acrylaten oder Copolymeren aus Acrylamid, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid, 2-Amidopropylacrylamidsulfonat und Dimethylamino-propylamin (INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-43). Geeignet sind auch Polymere mit Betaingruppen tragenden Monomeren wie z.B. Copolymeren aus Methacryloylethylbetain und zwei oder mehr Monomeren von Acrylsäure oder deren einfachen Estern, bekannt unter der INCI-Bezeichnung Methacryloyl Ethyl Betaine/Acrylates Copolymer. Geeignet sind auch die zwitterionischen amphoteren Polymere, die in der JP 10-29919 A oder in der JP 10-25344 A beschrieben sind.

Geeignete kationische Polymere sind Polymere mit kationischen oder basischen, d. h. kationisierbaren Gruppen. Diese Polymere enthalten stickstoffhaltige Gruppen wie zum Beispiel primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Die basische Gruppe ist entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren Monomeren enthalten. Das Polymer mit basischen Gruppen kann ein natürliches oder ein synthetisches Homo- oder Copolymer mit amins substituierten Monomereinheiten sowie gegebenenfalls mit nicht-basischen Comonomeren sein. Geeignete Polymere mit basischen Gruppen sind zum Beispiel Copolymeren von amins substituierten Vinylmonomeren und nicht amins substituierten Monomeren. Amins substituierte Vinylmonomere sind zum Beispiel Dialkylaminoalkylacrylat, Dialkylaminoalkylmethacrylat, Monoalkylaminoalkylacrylat und Monoalkylaminoalkylmethacrylat, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie zum Beispiel C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

Nicht amins substituierte Comonomere sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Alkyl- und Dialkylacrylamid, Alkyl- und Dialkylmethacrylamid, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat, Vinylcaprolacton, Vinylpyrrolidon, Vinylester, Vinylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Propy-

lenglykol oder Ethylenglykol, wobei die Alkylgruppen dieser Monomere vorzugsweise C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen sind.

Geeignete Polymere mit kationischen Gruppen enthalten vorzugsweise quaternäre Amingruppen. Die kationischen Polymere können Homo- oder Copolymere sein, wobei die quaternären Stickstoffgruppen entweder in der Polymerkette oder vorzugsweise als Substituent an einem oder mehreren Monomeren enthalten sind. Die Ammoniumgruppen enthaltenden Monomere können mit den oben genannten nicht aminsubstituierten Monomeren copolymerisiert sein. Geeignete ammoniumsubstituierte Vinylmonomere sind zum Beispiel Trialkylmethacryloxyalkylammonium, Trialkylacryloxyalkylammonium, Dialkyldiallylammonium und quaternäre Vinylammoniummonomere mit cyclischen, kationische Stickstoffe enthaltenden Gruppen wie Pyridinium, Imidazolium oder quaternäre Pyrrolidone, z. B. Alkylvinylimidazolium, Alkylvinylpyridinium, oder Alkylvinylpyrrolidon Salze. Die Alkylgruppen dieser Monomere sind vorzugsweise niedere Alkylgruppen wie zum Beispiel C1- bis C7-Alkylgruppen, besonders bevorzugt C1- bis C3-Alkylgruppen.

Geeignete Polymere mit quaternären Amingruppen sind beispielsweise die im CTFA Cosmetic Ingredient Dictionary unter den Bezeichnungen Polyquaternium beschriebenen Polymere wie Methylvinylimidazoliumchlorid/Vinylpyrrolidon Copolymer (Polyquaternium-16), quaternisiertes Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Polyquaternium-11), Homo- und Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-6 und -7), quaternisierte Hydroxyethylcellulose (Polyquaternium-10) oder quaternisierte Guarderivate.

Von den kationischen filmbildenden Polymeren, die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, ist z.B. Polyvinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer geeignet. Weitere kationische Polymere sind beispielsweise das Copolymer aus Polyvinylpyrrolidon und Imidazolinmethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcaprolactam, quaternierte Ammoniumsalze aus Hydroxyethylcellulose und einem trimethylammonium-substituierten Epoxid und Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymere.

Das Haarstylingmittel wird bevorzugt in einem wässrigen, einem alkoholischen oder in einem wässrig-alkoholischen Medium mit vorzugsweise mindestens 10 Gew.% Wasser

und vorzugsweise maximal 40 Gew. % Ethanol konfektioniert. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethanol und Isopropanol enthalten sein. Das Haarstylingmittel kann einen pH-Bereich von 2,0 bis 9,5 aufweisen. Besonders bevorzugt ist der pH-Bereich zwischen 5 und 8. Als zusätzliche Co-Solventien können organische Lösungsmittel oder ein Gemisch aus Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt unter 400°C in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew. % bevorzugt von 1 bis 10 Gew. % enthalten sein. Besonders geeignet als zusätzliche Co-Solventien sind Glycerin, Ethylenglykol und Propylenglykol in einer Menge bis 20 Gew. %.

Wenn das Haarstylingmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew. %, bevorzugt 25 bis 75 Gew. %, eines Treibmittels und wird in einem Druckbehälter abgefüllt. Als Treibmittel sind beispielsweise niedere Alkane, wie z. B. n-Butan, i-Butan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende Treibmittel, wie beispielsweise N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das Haarstylingmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol-Haarsprays vorliegt, so wird es mit Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Flüssigkeit ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das Haarstylingmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Bei der Schaumgebenden Substanz kann es sich um ein schaumgebendes Tensid oder um ein schaumgebendes Polymer handeln. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Das Haarstylingmittel weist dann als zusätzliche

Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein Aerosolschaumkopf verwendet werden.

Wenn das Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens einen Gelbildner oder Verdicker in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 4 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 500 bis 50.000 cSt, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 cSt bei 25°C (gemessen mit einem Rotationsviskosimeter RheoStress 100 der Firma Haake bei 25°C und einem Schergefälle von 0,5 bis 1400 s⁻¹).

Geeignete Gelbildner oder Verdicker sind vernetzte oder nicht vernetzte Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure. Von den Verdickern, die in dem Haargel enthalten sein können, sind Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 zu nennen, die beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Carbopol® vertrieben werden. Weitere Verdicker sind beispielsweise die von der Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid und Sclerotium Gum. Besonders bevorzugt sind die Copolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Carbopol® 1342 oder Pemulen® TR1 der Firma GOODRICH, USA vertrieben werden. Weitere geeignete Verdicker sind Guar Gum, Xanthan Gum, Bentonite, Hectorite sowie Cellulosen und Cellulosederivate wie z.B. Carboxymethylcellulose, Celluloseether und Hydroxyalkylcellulosen, beispielsweise Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose. Enthalten die Verdicker Säuregruppen, so sind die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise mit kosmetisch verträglichen Basen neutralisiert. Als Neutralisationsmittel können für kosmetische Zwecke geeignete organische oder anorganische Basen verwendet werden. Beispiele für Basen sind Aminoalkohole wie z.B. Aminomethylpropanol (AMP), Triethanolamin oder Monoethanolamin und Ammoniak, NaOH und andere.

Wenn das Haarstylingmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische

Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

Wenn das Haarstylingmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so ist es vorzugsweise eine Emulsion und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe wie die oben genannten Verdicker in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von Emulgatoren und Fettstoffen wie z.B. Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist ein Haarstylingmittel in Form eines Haarwachsproduktes mit einem Gehalt an (A) Zein und (B) mindestens einem Wachsstoff.

Das Haarwachsprodukt hat wachsartige Konsistenz, d. h. es weist einen Tropfpunkt oberhalb von Raumtemperatur (25°C) auf, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 80°C. Die Nadelpenetrationszahl (Maßeinheit 0,1 mm, Prüfungsgewicht 100 g, Prüfungsdauer 5 s, Prüfungstemperatur 25°C; nach DIN 51 579) ist vorzugsweise größer oder gleich 10, besonders bevorzugt größer oder gleich 20. Die Wachsstoffe sind vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 60 Gew.%, besonders bevorzugt von 30 bis 50 Gew.%, enthalten. Geeignete Wachsstoffe sind z. B. tierische, pflanzliche, mineralische und synthetische Wachse, mikrokristalline Wachse, makrokristalline Wachse, feste Paraffine, Petrolatum, Vaseline, Ozokerit, Montanwachs, Fischer-Tropsch-Wachse, Polyolefinwachse z.B. Polybuten, Bienenwachs, Wollwachs und dessen Derivate wie z.B. Wollwachsalkohole, Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, gehärtete Fette, Fettsäureester und Fettsäureglyceride mit einem Erstarrungspunkt von jeweils oberhalb 40°C, Polyethylenwachse und Silikonwachse. Die Wachsstoffe haben einen Erstarrungspunkt oberhalb 40°C, vorzugsweise oberhalb 55 °C. Die Nadelpenetrationszahl (0,1 mm, 100 g, 5 s, 25°C; nach DIN 51 579) liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 70, insbesondere von 3 bis 40. Vorzugsweise ist mindestens ein Wachs enthalten, welches eine Nadelpenetrationszahl kleiner 40, besonders bevorzugt kleiner 20 aufweist. Besonders bevorzugt ist Carnaubawachs und ein Ceresin mit einer Nadelpenetrationszahl kleiner 20 sowie deren Gemisch.

Wird das Haarstylingmittel zur Haarpflege oder -festigung eingesetzt, so kann es folgendermaßen angewendet werden: Nach der Haarwäsche werden in dem handtuchtrocke-

nen Haar, je nach Haarfülle, 5 bis 30 g des Mittels verteilt. Anschließend wird das Haar durchgekämmt und zur Frisur geformt und getrocknet.

- Es konnte festgestellt werden, dass die erfindungsgemäße Verwendung eines Mittels mit einem Gehalt an Zein gemäß der vorliegenden Erfindung eine deutliche Strukturverbesserung zuvor geschädigter keratinischer Fasern ermöglicht, die sich zudem mit einer statistisch hochsignifikanten Erhöhung der Reißkraft nachweisen lässt.

Messung der Repairwirkung

- Die Ermittlung der Reißkraft von Haaren, die ein Indikator für die strukturelle Integrität des Haarcortex und damit ein Maß für den Schädigungsgrad ist, erfolgt durch für diese Zwecke übliche Zug-Dehnungs-Messungen. Von jeder Haarsträhne werden 20 Einzelhaare ausgewählt und die einzelnen Haardurchmesser mit einem computergesteuerten Lasermikrometer bestimmt. Anschließend wird mit einem Zug-Dehnungs-Meßgerät (MTT 160/600 Series Miniature Tensile Tester, Serial No. 600.95.05.001, Fa. DIA-STRON Ltd., England) die Kraft gemessen, die nötig ist, um die einzelnen Haare zum Zerreißen zu bringen. Aus diesen einzelnen, aufgrund der unterschiedlichen Haardurchmesser voneinander abweichenden Reißkraft-Meßwerten wird die sog. Bündelzugfestigkeit (BZF) ermittelt, indem aus den Einzelwerten unter Berücksichtigung der jeweiligen Haardurchmesser die Reißkraft für einen Haardurchmesser von 0,08 mm (mittlerer Durchmesser) errechnet wird. Durch Einbeziehung der Haardichte erfolgt schließlich die Umrechnung in die Einheit der Bündelzugfestigkeit (cN/tex). Je größer der Zahlenwert der Bündelzugfestigkeit, desto geringer ist die Haarschädigung.
- Die Messungen an Haaren, die mit zeinhaltigen und zeinfreien Shampoos behandelt wurden, ergaben folgende Ergebnisse:

- Geschädigtes Haar (blondiert) wurde behandelt mit dem Shampoo nach Beispiel 1 jedoch ohne Zein (die Menge an Zein wurde durch Wasser ersetzt): BZF = 10,51 +/- 0,4 cN/tex (ermittelt an 18 Haaren aus einer Shampoo-behandelten Strähne);

- Geschädigtes Haar (blondiert) behandelt mit dem Shampoo nach Beispiel 1 mit 2 Gew.% Zein: BZF = 12,36 +/- 0,4 cN/tex (ermittelt an 24 Haaren aus einer Shampoo-behandelten Strähne).

Der Unterschied zwischen den oben angegebenen Mittelwerten ist statistisch hochsignifikant (Signifikanzniveau ermittelt mit t-Test: 99,9%). Die Bündelzugfestigkeit wird durch den Gehalt an 2 Gew.% Zein von 10,51 cN/tex auf 12,36 cN/tex erhöht; dies entspricht einem Anstieg um 17,6 %. Der Zusatz von Zein bedingt somit eine deutliche Haarstärkung bzw. Repairwirkung.

Messung der Kämmbarkeitsverbesserung

Die Kämmbarkeit des Haares ist ebenfalls ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Haarqualität. Verschiedene äußere Einwirkungen wie bestimmte kosmetische Behandlungen (Bleichen, Färben, Dauerwellen), Bewetterung, häufiges Kämmen und Bürsten verschlechtern die Kämmbarkeit des Haares, was auf eine Schädigung der Cuticula zurückzuführen ist.

Das Prinzip der meisten Verfahren zur messtechnischen Erfassung der Kämmbarkeit besteht darin, die Kraft (Kämmkraft) zu messen, die nötig ist, um einen Kamm unter exakt definierten Randbedingungen durch eine Haarsträhne zu kämmen.

Im Rahmen der eigenen Untersuchung wurde dazu eine automatisierte Apparatur verwendet, bei der ein mechanischer Greifarm die zu untersuchenden Strähnen aus einem Lager holt und auf den Haken einer Kraftmessdose hängt. Dann werden die Strähnen nacheinander mehrmals automatisch mit konstanter Geschwindigkeit gekämmt und für jeden Kämmvorgang wird die Kämmkraft N (Newton) als Funktion der Kämmstrecke (Strähnenlänge) aufgenommen. Die angegebenen Kämmkraftwerte ergeben sich schließlich aus einer Mittelwertbildung der Kämmkräfte über die Kämmstrecke. Je geringer die Kämmkraft ist, desto besser ist die Kämmbarkeit des Haares.

Die Messungen an Haaren, die mit zeinhaltigen und zeinfreien Shampoos behandelt wurden, ergaben folgende Ergebnisse:

Geschädigtes Haar (blondiert) wurde behandelt mit dem Shampoo nach Beispiel 1 jedoch ohne Zein (die Menge an Zein wurde durch Wasser ersetzt) Die Kämmkraft betrug 1,43 +/- 0,05 N (gemessener Mittelwert aus 3 mit Shampoo behandelten Haarsträhnen).

Geschädigtes Haar (blondiert) behandelt mit Shampoo nach Beispiel 1 mit 2 Gew.% Zein:
Die Kämmkraft betrug 1,21 +/- 0,08 N (gemessener Mittelwert aus 3 mit Shampoo behandelten Haarsträhnen).

- 5 Der Unterschied zwischen den oben angegebenen Mittelwerten ist statistisch signifikant (Signifikanzniveau ermittelt mit t-Test: 97,5%).

Die Kämmkraft verringert sich durch den Gehalt an 2 Gew.% Zein von 1,43 N auf 1,21 N, also um 15,3 %. Der Zusatz von Zein bedingt somit eine deutlich feststellbare Verbesserung der Nasskämmbarkeit des Haares.

Alle in der vorliegenden Beschreibung genannten Prozentangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zusammensetzung, dar.

15

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern.

Beispiele

20

Beispiel 1: Haarshampoo

Natriumlauryl ethersulfat (25%ige wässrige Lösung)	40,0 Gew.%
Cocamidopropyl Betain	5,0 Gew.%
NaCl	2,0 Gew.%
Zein	2,0 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

25 Beispiel 2: Haarshampoo

Natriumlauryl ethersulfat (25%ige wässrige Lösung)	35,0 Gew.%
NaCl	3,0 Gew.%
Triethanolamin	4,0 Gew.%
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutamin-2-phenoxyethanol	0,1 Gew.%

Parfümöl	0,1 Gew.%
Zein	1,0 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

Beispiel 3: Haarkur

Glycerinmonostearat	6,0 Gew.%
Lanolinalkoxylat	2,0 Gew.%
Cetylalkohol	2,0 Gew.%
Gemisch aus Lanolinalkohol und Paraffinöl	1,0 Gew.%
Tris-(oligooxyethyl)-alkyl-ammoniumphosphat	1,5 Gew.%
Hydroxyethylcellulose	20,0 Gew.%
Citronensäure	0,1 Gew.%
Sorbinsäure	0,1 Gew.%
Parfümöl	0,1 Gew.%
Zein	0,5 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

5

Beispiel 4: Haarstylinggel

Polyvinylpyrrolidon	3,00 Gew.%
Polyacrylsäure (CTFA: Carbomer)	0,50 Gew.%
Parfümöl	0,20 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%
Ammoniak	0,10 Gew.%
Ethanol	12,00 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

10

Beispiel 5: Haarfestiger

PVP/VA Copolymer	1,50 Gew.%
1,2-Propylenglykol	0,20 Gew.%

Parfümöl	0,15 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,03 Gew.%
Wasser	20,00 Gew.%
Ethanol	ad 100,0 Gew.%

Beispiel 6: Aerosol-Schaumfestiger

Vinylpyrrolidon/Methylaminoethylmethacrylat Copolymer	2,00 Gew.%
Glyceryllaurat	0,45 Gew.%
Parfümöl	0,15 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%
Cetyltrimethylammoniumchlorid	0,16 Gew.%
Propan/Butan (5,0 bar)	5,00 Gew.%
Ethanol	15,00 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

5

Beispiel 7: Aerosol-Haarspray

Amphomer® (Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/ Hydroxypropylmethacrylat Copolymer)	1,50 Gew.%
Parfümöl	0,15 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%
Propan/Butan (5,0 bar)	45,00 Gew.%
Ethanol	ad 100,0 Gew.%

10

Beispiel 8: Pump-Sprühlotion

PVP/VA Copolymer	3,50 Gew.%
Parfümöl	0,30 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%

Cetrimoniumphosphat	0,15 Gew.%
Polyquaternium-16	0,20 Gew.%
Chitosan	0,40 Gew.%
Ameisensäure	0,12 Gew.%
Laureth-4	0,10 Gew.%
Ethanol	33,00 Gew.%
Wasser	ad 100,0 Gew.%

Beispiel 9: Haarwachs

Polycer® 1894 cs (Ceresin, Penetrationshärte 10-16 bei 25°C)	25,00 Gew.%
Carnauba Wachs	15,00 Gew.%
Triceteareth-4 Phosphat	10,00 Gew.%
PEG-40 Hydrogenated Castor Oil	4,00 Gew.%
Parfümöl	0,60 Gew.%
Propylparaben	0,40 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%
Paraffinum Liquidum	ad 100,00 Gew.%

5

Beispiel 10: Oxidationshaarfärbemittel in Cremeform

Stearylalkohol	8,000 Gew.%
Paraffinöl	13,000 Gew.%
Wollfett	6,000 Gew.%
Parfüm	0,300 Gew.%
4-Aminophenol	1,360 Gew.%
1-Naphthol	0,500 Gew.%
Resorcin	0,014 Gew.%
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,003 Gew.%
Ammoniak, 25 %ige wässrige Lösung	12,000 Gew.%
Ethylendiaminotetraacetat-Dinatriumsalz	1,000 Gew.%

Ascorbinsäure	1,000 Gew.%
Zein	1,000 Gew.%
Wasser	ad 100,000 Gew.%

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden unmittelbar vor Gebrauch mit 50 g einer 12prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das Gemisch wird sodann auf blonde Naturhaare aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C mit Wasser wieder aus dem Haar ausgespült. Nach dem Trocknen der Haare wird eine leuchtende, kupferrote Färbung erhalten.

Beispiel 11: nicht-oxidatives Haarfärbemittel

D&C Red Nr. 6 (C.I. 15 850)	0,10 Gew.%
SIMULGEL 600 der Firma Seppic	4,00 Gew.%
Benzylalkohol	9,00 Gew.%
Hydroxyethylcellulose (Natrosol 250 HHX)	0,50 Gew.%
Parfümöl	0,30 Gew.%
1,2-Propylenglykol	10,00 Gew.%
Zein	0,80 Gew.%
Ethanol	5,00 Gew.%
Wasser	ad 100,00 Gew.%

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden auf das vorher gewaschene und frottierte Haar aufgetragen, wobei darauf geachtet wird, dass kein Färbegel auf die Kopfhaut und die angrenzenden Hautpartien gelangt. Nach einer Einwirkungszeit von 20 Minuten bei Raumtemperatur (25 °C) beziehungsweise 15 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült und sodann getrocknet. Das so behandelte Haar besitzt eine intensive rote Färbung.

Beispiel 12: Dauerwellmittel

Thioglykolsäure (80%ige wässrige Lösung)	9,5 Gew. %
Ammoniak (25% ige wässrige Lösung)	1,6 Gew. %
Ammoniumcarbonat	4,5 Gew. %
Zein	2,0 Gew. %
Parfümöl	0,2 Gew. %
Wasser	ad 100,0 Gew. %

5

Beispiel 13: Dauerwellfixierung

Wasserstoffperoxid	4,6 Gew. %
Zitronensäure	0,2 Gew. %
Zein	2,0 Gew. %
Parfümöl	0,1 Gew. %
Wasser	ad 100,0 Gew. %

10

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Zein für die kosmetische Behandlung keratinenthaltender Materialien.
2. Verwendung nach Anspruch 1 zur Härtung, Stärkung, Restrukturierung, Reparatur oder Stabilisierung von keratinischen Fasern oder zur Erhöhung von Glanz, Volumen oder Kämmbarkeit von keratinischen Fasern.
- 10 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2 bei strapazierten und/oder geschädigten keratinischen Fasern.
- 15 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel vor, während oder nach einer Exposition der keratinischen Fasern mit chemischen und/oder physikalischen Noxen mit den keratinischen Fasern in Kontakt gebracht wird.
- 20 5. Verwendung nach Anspruch 4 in einem Vorbehandlungsmittel vor einer chemischen und/oder physikalischen Behandlung von keratinischen Fasern.
- 25 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Verhütung oder Verminderung von Schädigungen der inneren Struktur oder zur Reparatur (Restrukturierung) von keratinischen Fasern.
7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Behandlung eine Färbung, Tönung, Bleichung, Dauerverformung oder ein Haarstylen umfasst.
- 30 8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur kosmetischen Behandlung von empfindlichen, brüchigen und/oder feinen keratinischen Fasern.
- 35 9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Volumenerhöhung oder Erhöhung der Fülle keratinischer Fasern.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Zein in einer Menge von 0,001 bis 20,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in dem Mittel enthalten ist.
- 5
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Zein in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in dem Mittel enthalten ist.
- 10
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das kosmetische Mittel als Lösung, Emulsion, Schaum, Creme oder Gel vorliegt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die keratinischen Fasern menschliche Haare sind.
- 15
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20°C und 60°C mit den keratinischen Fasern in Kontakt gebracht wird.
- 20
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Zein natives Zein ist.
16. Haarstylingmittel mit Gehalt an
(A) Zein und
25 (B) mindestens einem zusätzlichen, haarfestigenden und/oder haarpflegenden Polymer.
17. Haarwachsprodukt mit Gehalt an
(A) Zein und
30 (B) mindestens einem Wachsstoff.
18. Dauerwellmittel mit Gehalt an
(A) Zein und
35 (B) mindestens einem haarkeratinreduzierenden Stoff.

19. Mittel zur oxidativen Behandlung von Haaren mit Gehalt an
(A) Zein und
(B) mindestens einem Oxidationsmittel.
- 5 20. Mittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus Kaliumbromat, Natriumbromat, Natriumperborat, Dehydroascorbinsäure, Hydrogenperoxid und Harnstoffperoxid.
- 10 21. Haarfärbemittel enthaltend
(A) Zein und
(B) eine oder mehrere Oxidationsfarbstoffvorstufen und/oder eine oder mehrere direktziehende natürliche oder synthetische Farbstoffe.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Zein für die kosmetische
5 Behandlung keratinenthaltender Materialien, vorzugsweise zur Härtung, Stärkung, Re-
strukturierung oder Erhöhung von Glanz, Volumen oder Kämmbarkeit von keratinischen
Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.